

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1921-1922

N°

RECHERCHES

SUR LE

SULFURE D'ÉTHYLÈNE

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le 1922

PAR

SIMON ESCHENBRENNER

PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE

JURY

MM. DELÉPINE, *Président.*

BÉHAL, *Professeur.*

DAMIENS, *Agrégé.*

POITIERS

IMPRIMERIE MODERNE, NICOLAS, RENAULT & Cie.

Rue de la Visitation

1922

RECHERCHES

SUR LE

SULFURE D'ÉTHYLÈNE

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1921-1922

N°

RECHERCHES

SUR LE

SULFURE D'ÉTHYLÈNE

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris

(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le 1922

PAR

SIMON ESCHENBRENNER

PHARMACIEN DE 1^{re} CLASSE



JURY

MM. DELÉPINE, *Président.*
BÉHAL, *Professeur.*
DAMIENS, *Agrégé.*

POITIERS

IMPRIMERIE MODERNE, NICOLAS, RENAULT & Cie.

Rue de la Visitation

1922

Personnel de la Faculté de Pharmacie

ADMINISTRATION

MM. H. GAUTIER, *Doyen*, O. ✱, ☉ I.
RADAIS, *Assesseur*, ✱, ☉ I.
G. DURSENT, *Secrétaire*, ✱, ☉ I.

PROFESSEURS

MM. GUIGNARD, Membre de l'Institut, C. ✱, ☉ I.	Botanique Générale.
VILLIERS, ✱, ☉ I.	Chimie analytique.
H. GAUTIER, O. ✱, ☉ I.	Chimie minérale.
RADAIS, ✱, ☉ I.	Cryptogamie.
BÉHAL, Membre de l'Institut, C. ✱, ☉ I.	Chimie organique.
PERROT, O. ✱, ☉ I.	Histoire Naturelle des Médicaments.
COUTIÈRE, ✱, ☉ I.	Zoologie.
BERTHELOT, Membre de l'Institut, ☉ I.	Physique.
GRIMBERT, ✱, ☉ I.	Chimie biologique.
LEBEAU, O. ✱, ☉ I.	Pharmacie chimique.
GUERBET, ☉ I.	Toxicologie.
DELÉPINE, ✱, ☉ I.	Hydrologie et Hygiène.
BOUGAULT, ☉ I.	Pharmacie galénique.

Doyen honoraire : M. GUIGNARD, C. ✱, ☉ I.

Professeur honoraire : M. MOUREU, O. ✱, ☉ I.

CHARGÉS DE COURS

MM. TASSILLY, ✱, ☉ I.	Minéralogie.
MARC HONNORAT, ✱, ☉ I.	Législation et Déontologie pharmaceutiques.
GUÉRIN, ☉ I.	Cryptogamie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. SOMMELET, ☉ I.	MM. GUÉRIN, ☉ I.	MM. LAUNOY, ✱, ☉ I.
DAMIENS, ☉ A.	LUTZ, ☉ I.	HÉRISSEY, ✱, ☉ I.
TASSILLY, ✱, ☉ I.	GORIS, ✱, ☉ I.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, ✱, ☉ I.	Chimie générale.
COUSIN, ☉ I.	Chimie analytique.
SOUÈGES, ☉ A.	Micrographie.
LEROUX, ☉ I.	Physique.
DEVAL, ☉ I.	Microbiologie.
JAVILLIER, ✱, ☉ I.	Travaux généraux de 4 ^e année.

Chef du Laboratoire des Examens pratiques : M. JAVILLIER, ✱, ☉ I.

Bibliothécaire en Chef : M. DORVEAUX, ☉ I.

A

Monsieur le Professeur DELEPINE

Professeur à la Faculté de Pharmacie

Pharmacien des Hôpitaux

Chevalier de la Légion d'Honneur

Hommage de respect et de reconnaissance.

MEIS ET AMICIS

RECHERCHES

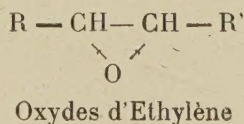
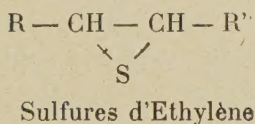
SUR LE

SULFURE D'ÉTHYLÈNE

INTRODUCTION

Les sulfures d'éthylène monomères ont été découverts récemment. En 1920, M. Delépine en a fait connaître le premier terme, le sulfure d'éthylène C^2H^4S . Il l'avait obtenu incidemment, si l'on peut dire, au cours d'un travail de guerre, en cherchant à réaliser une synthèse du sulfure d'éthyle $\beta\beta$ dichloré (ypérite), par l'action du sulfure de sodium neutre sur le chlorosulfocyanate d'éthylène. Il a montré qu'on pouvait aussi l'obtenir avec le disulfocyanate d'éthylène et un sulfure alcalin; en collaboration avec M. Jaffeux, il a étendu ces réactions à la préparation de deux homologues : le sulfure de propylène et le sulfure de butylène, thiopropane et thiobutane 1. 2.

Ces recherches ont ainsi mis à jour un type de composés organiques encore inconnu correspondant aux oxydes d'éthylène.



On sait combien les oxydes d'éthylène sont aptes à réagir en de multiples circonstances. Ne pouvait-il pas en être de même des sulfures ?

Dans leurs publications, les auteurs précités n'avaient qu'effleuré ces problèmes et laissé prévoir des difficultés : difficultés que l'on concevra aisément, si l'on considère que les sulfures d'éthylène avaient été regardés comme ne pouvant pas exister, à cause de leur extrême tendance à se polymériser. Là où l'on s'attendait à les trouver, on n'avait jamais eu que des masses blanches amorphes de condensation inconnue. C'est pour résoudre néanmoins quelques-uns de ces problèmes que j'ai entrepris ce travail.

Dans un premier chapitre, j'indique la préparation des matières premières fondamentales, le chlorosulfocyanate d'éthylène et le sulfure d'éthylène.

Dans un second, j'étudie quelques réactions de ce sulfure qui montrent avec quelle facilité il réagit, mais mal, d'une façon indéterminée le plus souvent.

Dans un troisième, j'étudie l'action oxydante de l'acide azotique qui, cette fois, conduit à des composés définis.

Dans un quatrième, j'ai régularisé la réaction de l'acide chlorhydrique sur le sulfure d'éthylène et démontré qu'on obtenait des dérivés parallèles à ceux que fournit l'oxyde d'éthylène. Ce chapitre contient surtout l'étude du 2-chloréthane-1-thiol ou chlorhydrine du thioglycol, et accessoirement du 2-brométhane-1-thiol.

Dans un cinquième, étant donnée la difficulté, tout au moins actuelle, d'obtenir et de conserver de grandes quantités de sulfure d'éthylène, je me suis demandé si l'on ne pourrait obtenir la chlorhydrine du thioglycol par d'autres voies. J'ai été

ainsi amené à faire agir l'acide chlorhydrique sur le chlorosulfocyanate d'éthylène et sur le thioglycol. Il en est résulté quelques observations intéressantes.

Dans le sixième, pour bien mettre en évidence le caractère de mercaptan de la chlorhydrine du thioglycol, je l'ai transformée en mercaptol, puis en sulfonal dichloré. Conformément aux prévisions théoriques, ce corps a pu être préparé d'une deuxième manière en partant du thioglycol.

Enfin, dans un septième et dernier chapitre, j'ai étendu au sulfure de butylène ou thiobutane 1. 2. quelques-unes des réactions qui avaient le mieux réussi avec le sulfure d'éthylène.

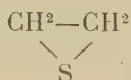
Je tiens à témoigner ma reconnaissance à mon Maître, M. le Professeur Delépine, pour l'obligeance avec laquelle il m'accueillit dans son laboratoire. Sa bienveillante et sage direction, ses conseils judicieux et éclairés, ont contribué pour une grande part au succès de mes efforts. Je suis heureux de lui adresser ici l'expression de ma vive gratitude et de mon respectueux dévouement.

Je remercie mon ami M. R. Delaby, préparateur de M. Delépine, dont l'expérience m'a parfois été d'une aide précieuse. Je le prie de vouloir bien m'excuser des quelques brûlures que je lui ai occasionnées, bien involontairement d'ailleurs.

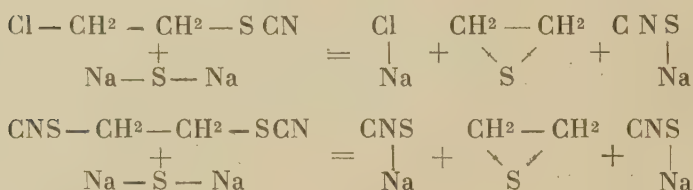
Mes remerciements doivent s'adresser également à mes voisins de travail. Je leur suis très reconnaissant d'avoir bien voulu tolérer, sans maugréer, les émanations souvent très désagréables de mes réactions.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DU SULFURE D'ÉTHYLÈNE



La préparation de ce corps a été décrite pour la première fois par M. Delépine. On fait agir une solution aqueuse de sulfure de sodium renfermant un peu de sulphydrate sur du chlorosulfocyanate ou du disulfocyanate d'éthylène. Les réactions sont les suivantes :



Mes premiers essais ont été faits avec du chlorosulfocyanate d'éthylène.

PRÉPARATION DU CHLOROSULFOCYANATE D'ÉTHYLÈNE.
— Ce corps a été préparé pour la première fois par Williams James, en 1879. Le chimiste anglais faisait réagir le chlorobromure d'éthylène sur le sulfocyanate de potassium (1); dans une deuxième note,

(1) W. JAMES, *Jour. of chem. Soc*, t. 35, p. 806, 1879.

il a donné des renseignements sur la préparation du chlorobromure d'éthylène nécessaire (1); dans une troisième, il a conseillé de distiller le chlorosulfocyanate dans un vide relatif (2). J'ai utilisé un produit dont une partie avait été préparée par M. Delépine lors de ses recherches pour la chimie de guerre. J'en ai préparé moi-même, conformément aux renseignements suivants, inédits, que M. Delépine m'a communiqués.

« En premier lieu, on prépare le chlorobromure d'éthylène avec une grande facilité par action du chlorure de brome sur l'éthylène, en se conformant aux indications données par MM. Delépine et Ville (3), puis on fait bouillir trois heures à reflux : James dit qu'après quelques minutes la réaction est terminée : ces termes vagues indiquent une durée trop faible ; on laisse refroidir, on essore le bromure d'ammonium formé et on le lave avec de l'alcool à 95°. Les liqueurs alcooliques sont distillées au bain-marie. Après refroidissement il reste dans le ballon une huile avec des cristaux de bromure d'ammonium et souvent de disulfocyanate d'éthylène. On essore et on lave avec très peu d'alcool ; les liqueurs alcooliques sont diluées de deux volumes d'eau. On décante l'huile plus lourde que l'eau qui se sépare ; les gouttelettes éparses dans l'eau, et ce qui a pu rester dans l'eau encore alcoolisée, sont rassemblés avec du tétrachlorure de carbone ou du chloroforme que l'on ajoute à l'huile séparée par l'eau. Ce mélange provoque généralement la formation de disulfocyanate d'éthylène que l'on enlève par essorage après vingt-quatre heures de repos. »

« L'huile avec le tétrachlorure, séchée, est recti-

(1) W. JAMES, *Jour. of chem. Soc.*, t. 43, p. 37, 1883

(2) Id., *Ibid.*, t. 47, p. 365, 1885.

(3) M. DELÉPINE et L. VILLE, *Bull. Soc. chim.* [4], t. 27, p. 608*, 673-678, 1920.

fiée dans le vide au bain d'huile. Le chlorosulfocyanate passe à 105° sous 25 millimètres, 125° sous 55 millimètres, tout à fait incolore. Il reste encore dans le ballon du disulfocyanate d'éthylène qui se solidifie après refroidissement. S'il y avait de ce dernier corps avec le bromure d'ammonium, on l'en séparerait par l'eau qui le dissout peu à froid. On obtient aisément 57 grammes de chlorosulfocyanate pour 100 grammes de chlorobromure d'éthylène, plus une douzaine de grammes de disulfocyanate d'éthylène; cela correspond à une utilisation très avancée du sulfocyanate alcalin mis en réaction, mais en raison de la formation du sulfocyanate d'éthylène, il y a du chlorobromure inemployé. Si l'on force la dose de sulfocyanate d'ammonium pour utiliser ce chlorobromure, on n'augmente pas le rendement en chlorosulfocyanate, mais on augmente celui du sulfocyanate. »

« James n'indique qu'un rendement de 35 grammes de chlorosulfocyanate pour 100 grammes de chlorobromure. »

Cela tient vraisemblablement à ce qu'il ne distillait que dans un vide très peu poussé, sous une pression de 400 millimètres.

Le chlorosulfocyanate d'éthylène est un liquide incolore, d'odeur alliacée faible. Sa densité est de 1,27 pour un produit rectifié deux fois.

PRÉPARATION DU SULFURE D'ÉTHYLÈNE PAR LE CHLOROSULFOCYANATE D'ÉTHYLÈNE. — M. Delépine a indiqué la technique suivant laquelle il n'y a rien à changer :

« On prend 20 grammes de chlorosulfocyanate dans un flacon bouché à l'émeri; on y ajoute 150 centimètres cubes de solution de sulfure de sodium, préparée en mêlant 475 centimètres cubes de soude

double normale avec 525 centimètres cubes de cette même soude saturée d'acide sulfhydrique. Cette solution est ajoutée par portions de 25 centimètres cubes toutes les cinq minutes en agitant vigoureusement. On entraîne aussitôt après par un courant de vapeur d'eau. Le distillat du début est presque uniquement composé de sulfure d'éthylène, environ 4 ou 5 grammes. On décante, on sèche rapidement sur du chlorure de calcium et on le rectifie en ne prenant que ce qui passe à 55-57°. »

PRÉPARATION DU SULFURE D'ÉTHYLÈNE PAR LE DISULFOCYANATE D'ÉTHYLÈNE. — M. Delépine a également obtenu le sulfure d'éthylène en partant du disulfocyanate d'éthylène



en opérant dans les mêmes conditions, « en remplaçant les 20 grammes de chlorosulfocyanate par 25 grammes de disulfocyanate. »

Comme il arrive souvent lorsqu'on répète une opération que l'auteur n'a pratiquée que pour atteindre tout juste un but de découverte, j'ai éprouvé beaucoup de difficultés lorsqu'il s'est agi pour moi d'obtenir de grandes quantités de sulfure d'éthylène avec le disulfocyanate. L'opération méritait d'être examinée à fond, car le laboratoire possédait plusieurs kilos de ce disulfocyanate qui, comme on le sait, est passablement sternutatoire ; tandis qu'il n'y avait plus que 500 grammes de chlorobromure. J'ai obtenu les meilleurs résultats en opérant de la manière suivante :

On verse dans un flacon bouché à l'émeri 50 grammes de disulfocyanate, puis on ajoute 150 à 200 centimètres cubes de solution de sulfure de sodium, préparée comme précédemment, par fractions de 50 centimètres cubes toutes les cinq minu-

tes, en agitant vigoureusement. La masse solide devient jaune soufre et flotte dans la solution de sulfure. Lorsque cette partie solide devient grumeleuse et de couleur gris sale, le liquide devient blanc grisâtre. On arrête aussitôt l'addition de sulfure et on entraîne à la vapeur d'eau comme précédemment. De cette manière, j'ai obtenu 7 à 8 grammes de sulfure d'éthylène.

Si l'on continuait l'addition de sulfure (100 à 150 centimètres cubes), comme il est indiqué dans la préparation par le chlorosulfocyanate, le liquide et la masse solide prendraient une coloration blanc laiteux; le sulfure d'éthylène serait entièrement polymérisé $(C^2H^4S)^n$, la vapeur d'eau n'entraînerait plus rien.

En somme la modification que j'ai apportée a consisté à augmenter beaucoup la proportion de sulfocyanate par rapport au sulfure alcalin; comme j'avais de grandes quantités de disulfocyanate à ma disposition et que d'ailleurs ce corps est facile à préparer à partir du bromure d'éthylène et des sulfocyanates alcalins, cette perte de disulfocyanate n'avait pas d'importance.

Comme l'a indiqué M. Delépine, le sulfure d'éthylène ne se conserve pas. Au bout de quelques semaines, il se trouble même à l'obscurité. S'il est dans un flacon bouché à l'émeri, le goulot de celui-ci éclate au bout de quelques mois; il ne reste plus qu'une poudre blanche insoluble dans l'eau et les solvants organiques. Cette rupture des goulots, constatée à trois reprises, est due vraisemblablement à ce que les vapeurs se polymérisent dans l'espace annulaire compris entre le bouchon et le goulot, car elle y rencontre des vapeurs du laboratoire qui l'y polymérisent.

CHAPITRE II

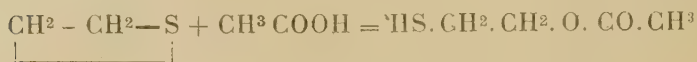
ETUDE DE L'ACTION DE QUELQUES CORPS SUR LE SULFURE D'ÉTHYLÈNE

M. Delépine a signalé qu'un grand nombre de substances polymérisaient le sulfure d'éthylène (1): les acides chlorhydrique, azotique, sulfurique qui la provoquent instantanément avec bruit et dégagement de chaleur, l'acide acétique qui ne forme des flocons blancs qu'après environ une heure, la soude concentrée après un quart d'heure, l'ammoniaque aqueuse en quelques minutes, l'ammoniaque alcoolique un peu plus lentement. Toutes ces réactions engendrent un solide blanc, et M. Delépine a ajouté qu'il n'est pas sûr que ce soit simplement un polymère. L'expérience qu'il cite avec la pyridine en serait une preuve, à défaut de démonstration.

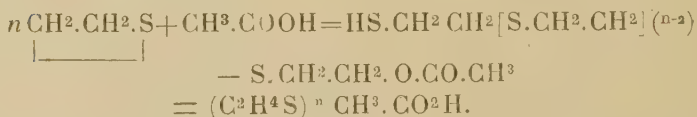
Il est évident que, lorsque le sulfure d'éthylène se solidifie et brunit au contact de la pyridine, le phénomène ne pourrait être imputé à une polymérisation pure et simple. J'ai étudié parmi ces réactions quelques-unes de celles qui permettaient d'atteindre les conclusions les plus solides, et je puis confirmer qu'il s'agit toujours de réactions fort compliquées. On peut les traduire grossièrement en disant que le sulfure s'ouvre et fixe une des molécules

(1) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. chim.* [4], t. 27, p. 741, 1920.

surajoutées en même temps que d'autres molécules de sulfure d'éthylène. Ainsi par exemple, la masse blanche obtenue avec l'acide acétique contient de l'acide acétique combiné qu'on peut titrer après digestion avec de la soude; mais la dose trouvée est loin d'atteindre celle qui résulterait de la fixation molécule à molécule.



car cette combinaison contiendrait 50 % d'acide acétique, alors qu'on n'en trouve que 7,5. Ce qui laisse supposer qu'il s'est produit une condensation telle que



dans laquelle n est un chiffre certainement élevé, de l'ordre 10 à 12.

Action de l'acide acétique.

Dans un flacon bouché à l'émeri renfermant 20 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable, j'ai versé 10 centimètres cubes de sulfure d'éthylène. Après agitation, le flacon a été abandonné au repos. Au bout d'une heure de contact, il a commencé à se former des petits flocons blancs, s'accroissant de plus en plus. Au bout de plusieurs heures le tout était pris en une masse solide, blanche. Essorée, lavée à l'eau distillée, puis à l'alcool, cette partie solide a donné 7 grammes 50 d'une poudre blanche insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, le benzène, sans odeur et sans saveur.

Dosage du soufre. — Tous mes dosages de soufre ont été faits par la méthode décrite par M. L. Compin (1) : combustion de la matière avec le mélange oxydant, permanganate de potassium et carbonate de sodium anhydre à parties égales. Le résidu de la combustion est repris par l'eau et neutralisé par de l'acide azotique. Dans le liquide filtré, on dose le soufre à l'état de sulfate de baryum.

Substance : 0 gr. 1864 ; $2/5 \text{ SO}^4 \text{ Ba}$: 0,2478.

Trouvé % : S : 45,64.

Calculé % : S : 53,33 pour $\text{C}^2\text{H}^4\text{S}$.

Dosage de l'acide acétique. — La matière a été chauffée au bain-marie pendant une heure avec de l'eau et une quantité déterminée de soude décinormale. L'acidité a été déterminée ensuite par reste.

Substance : 0 gr. 5880 ; acidité : 7 cm^3 3 de $\text{SO}^4\text{H}^2 \text{ N}/10$.

Trouvé % : 7,44 d'acide acétique.

Le corps obtenu n'est donc pas un polymère du sulfure d'éthylène.

Action de l'ammoniaque.

M. Delépine avait déjà indiqué (2) que la poudre blanche formée contenait de l'azote. Je puis confirmer ce fait ; la fixation a lieu aussi bien en milieu aqueux qu'en milieu alcoolique.

1° *En solution aqueuse.* — Dans un flacon bouché

(1) L. COMPIN, *Thèse de Doctorat de l'Université* (Pharmacie)
« Thiosulfocarbamates et les xanthates de cobalt et de nickel »,
p. 17, Paris, 1919.

(2) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. chim.* [4], t. 27, p. 742, 1920.

à l'émeri renfermant 6 centimètres cubes d'une solution aqueuse ammoniacale, on laisse tomber goutte à goutte deux centimètres cubes de sulfure d'éthylène. Au bout de quelques minutes il se forme des petits flocons blancs, puis après 36 heures, le tout est figé en une masse blanche. Essoré, lavé à l'eau et à l'alcool, ce produit m'a donné 2 gr. 30 d'une poudre blanche, inodore, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. J'y ai recherché la présence d'ammoniaque en la traitant par de l'acide chlorhydrique dilué au demi, le liquide filtré et évaporé a donné un résidu qui, traité par de la soude, a dégagé de l'ammoniaque.

Dosage de l'azote. — Le dosage d'azote a été fait par la méthode de Kjeldahl, avec destruction de la matière organique par le procédé Günnig (acide sulfurique et sulfate de potassium). Je me suis servi de l'appareil de Delattre comme appareil de distillation et de la sulfoalizarine comme indicateur.

Substance : 0 gr. 3695 ; SO^4H^2 : 0,496 ; N : 20 cm^3

Na OH : 0,558 ; N : 15 cm^3 9. Trouvé % : 3,97 d'azote.

2° *En solution alcoolique.* — L'opération a été la même que la précédente avec cette différence que la précipitation a été moins rapide au début. J'ai obtenu également une poudre blanche insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Dosage de l'azote. — Subst. : 0 gr. 3436 ; SO^4H^2 : 0,496 ; N : 20 cm^3

Na OH : 0,558 ; N : 16 cm^3 . Trouvé % : 4,04 d'azote.

Action de la pyridine.

M. Delépine avait signalé ce fait curieux que la pyridine engendre un produit de condensation brun.

Voici comment j'ai répété cette expérience : dans un flacon à large ouverture et bouché à l'émeri, j'ai versé 7 cm³ de sulfure d'éthylène et 15 cm³ de pyridine. Le mélange brunit légèrement au bout de trois heures, ensuite il se forme un léger précipité blanc grisâtre qui va en s'accroissant de plus en plus et en brunissant. Cinq heures après, le tout et en s'échauffant brusquement. Le thermomètre se prend en une masse brune, complètement solide, accuse alors une température de 60 degrés.

Après refroidissement, la masse solide a été délayée dans de l'eau distillée; je l'ai essorée, lavée à l'alcool et séchée. J'ai obtenu 7 grammes d'une poudre marron, possédant une odeur faible de pyridine, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

En traitant cette poudre par de l'acide chlorhydrique dilué au demi, et en évaporant le liquide filtré, on obtient un résidu qui, traité par la soude, dégage de l'ammoniaque.

Analyses. — Dosage d'azote. — Substance : 0,3101.

SO⁴H² : 0,496; N : 20 cm³; Na OH : 0,558; N : 16 cm³3.

Dosage du soufre. — Substance : 0,128; SO⁴Ba : 0,7520.

Trouvé % : N : 3,72; S : 47,28.

Ces chiffres ne comportent pas d'interprétation. Comme les précédents, ils montrent que les phénomènes sont très complexes. On ne paraît pas mieux réussir avec les sels qui précipitent au contact du sulfure d'éthylène. Parmi les sels que M. Delépine a indiqués comme réagissant avec ce sulfure, j'ai choisi le nitrate d'argent.

Action de l'azotate d'argent.

a) *En solution aqueuse.* — Dans un flacon bouché à l'émeri contenant 90 centimètres cubes d'une

solution d'azotate d'argent au vingtième, j'ai projeté une ampoule contenant 3 gr. 2658 de sulfure d'éthylène. Après l'avoir brisée par agitation, le liquide s'est troublé peu à peu et au bout de plusieurs jours, il s'est formé une petite masse solide, blanc jaunâtre, dense et adhérente au fond du flacon. Le liquide essoré et filtré est acide; le titrage y indique une teneur correspondant à 8 cm³ 85 d'acide normal, soit 2 cm³ 71 d'acide azotique normal par gramme de sulfure d'éthylène ou encore une molécule d'acide azotique pour six de sulfure d'éthylène.

Le résidu, séché, pesait 8 gr. 50. C'est une masse agglomérée qui se désagrège en petits grumeaux jaunes se ramollissant à la température de la main, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Par la chaleur, elle se transforme en une masse blanche pâteuse, semi-fluide vers 80°-85°. Un fragment dissous dans l'acide azotique donnait avec l'acide chlorhydrique un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque, ce qui indiquait bien la présence d'argent.

Analyses. — Dosage de l'argent. — La matière introduite dans une capsule en porcelaine a été calcinée au chalumeau jusqu'à fusion complète du résidu et formation d'une gouttelette d'argent métallique.

Substance : 0 gr. 7368; Ag = 0,2737.

Trouvé % : 37,14 d'argent.

Dosage du soufre.

1^o Substance : 0 gr. 2162.

2/5 SO⁴Ba : 0,2003; 2/5 SO⁴ Ba : 0,1980.

2^o Substance : 0 gr. 2528.

2/5 SO⁴Ba : 0,1893; 2/5 SO⁴Ba : 0,1859.

3^o Substance : 0 gr. 3129.

2/5 SO⁴Ba : 0,1957; 2/5 SO⁴Ba : 0,1935.

Trouvé en soufre % : 1^o 31,80 et 31,44; 2^o 25,71 et 25,24; 3^o 21,47 et 21,23.

Ces dosages ayant été faits à plusieurs jours d'intervalle, il semblerait que le corps perde du soufre avec le temps.

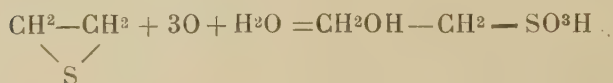
b) *En solution alcoolique.* — L'action du sulfure d'éthylène sur l'azotate d'argent en solution alcoolique a été semblable à la précédente avec cette différence que le produit obtenu a été beaucoup plus instable. Essoré sur du papier filtre, il se ramollissait à la température la plus haute de la journée. Il avait alors la consistance et l'apparence de poix résine, avec une cassure brillante et grumeleuse. Chauffé, il se transforme en une masse pâteuse, blanche, semi-fluide, vers 70-74°.

Ces constatations rendaient superflue toute insistance pour obtenir des corps bien définis.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE L'OXYDATION DU SULFURE D'ÉTHYLÈNE PAR L'ACIDE AZOTIQUE

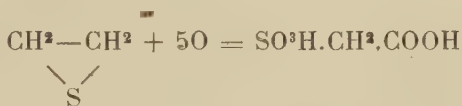
J'avais pensé que l'action énergique de l'acide azotique oxyderait en même temps le soufre et le carbone du sulfure d'éthylène en fixant une molécule d'eau et en produisant un alcool acide : l'acide iséthionique $\text{CH}^2\text{OH}.\text{CH}^2.\text{SO}^3\text{H}$, suivant l'équation :



Voici comment j'ai opéré. J'ai placé dans un ballon de 500 centimètres cubes, surmonté d'un réfrigérant ascendant 75 centimètres cubes d'acide azotique à 36° Baumé et, à l'aide d'une boule à robinet, j'ai introduit goutte à goutte 15 grammes de sulfure d'éthylène. La jointure du ballon et du réfrigérant étant assurée par un bouchon de liège très fortement paraffiné, pour éviter son attaque par les vapeurs nitreuses. On chauffe légèrement pour amorcer la réaction ; le sulfure se dissout avec dégagement de chaleur et formation de vapeurs nitreuses qui polymérisent en partie le sulfure à sa sortie de la douille en produisant une masse

blanc-rosée s'agglomérant en stalactites. Lorsque le contenu de la boule est complètement écoulé, à l'aide d'un agitateur on détache les stalactites qui se dissolvent à leur tour dans l'acide nitrique. La réaction est terminée au bout de deux heures, lorsqu'on obtient un liquide clair, limpide, légèrement jaunâtre, renfermant de l'acide azotique en excès ; il est facile de constater qu'il s'est formé de l'acide sulfurique.

Les phénomènes de polymérisation inévitables, constatés au cours de l'opération ainsi que la présence d'acide sulfurique laissaient prévoir que les résultats ne seraient pas conformes aux prévisions. En fait, l'oxydation donne naissance à plusieurs acides sulfonés. Parmi ceux-ci, j'ai pu caractériser l'acide acétique sulfoné $\text{SO}^3\text{H}.\text{CH}^3.\text{CO}^2\text{H}$ et un acide plus complexe, l'éthane-sulfonique-thioéthanoïque $\text{SO}^3\text{H}.\text{CH}^2.\text{CH}^2.\text{S}.\text{CH}^2.\text{CO}^2\text{H}$. Le premier donne un sel de baryum cristallisé, le second un sel amorphe ; il paraît être accompagné d'autres sels qui n'ont pu être isolés à l'état pur. Quoi qu'il en soit, les deux acides ci-dessus dérivent bien du sulfure d'éthylène. Le premier proviendrait du sulfure non polymérisé :



le second du sulfure déjà bicondensé :



les autres représentent sans doute des états de condensation encore plus élevés.

Dosage de l'acide sulfurique formé. — L'opération précédente m'ayant fourni 68 centimètres

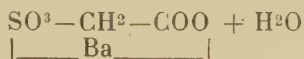
cubes de liqueur, j'ai dosé l'acide sulfurique en opérant sur un centimètre cube par la méthode habituelle : précipitation de l'acide à l'état de sulfate de baryum.

Poids de SO_4Ba obtenu : 0 gr. 2930 correspondant à 0 gr. 0403 de soufre par centimètre cube ou à 17,8 de soufre pour 100 de sulfure d'éthylène alors que celui-ci en renferme 53,33 %.

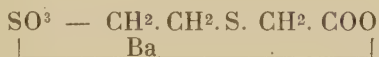
Le soufre ne s'étant pas transformé intégralement en acide sulfurique, il s'était donc formé un ou des acides sulfonés. On pouvait se demander si l'acide azotique n'avait pas été pris à un trop grand état de concentration et si, plus dilué, il ne produirait plus d'acide sulfurique. Depuis les solutions diluées au demi jusqu'aux solutions diluées au vingtième, toutes m'ont donné de l'acide sulfurique.

SÉPARATION DE L'ACIDE SULFURIQUE DES ACIDES SULFONÉS PAR TRANSFORMATION EN SELS DE BARYUM. — D'après les résultats du dosage de l'acide sulfurique, j'ai ajouté 19 grammes 70 d'azotate de baryum dans 60 centimètres cubes de liqueur. Le sulfate précipité a été séparé par filtration et la liqueur évaporée au bain-marie. J'ai obtenu un liquide brun de consistance huileuse. L'acide azotique en excès en a été chassé en reprenant plusieurs fois par l'eau et l'acide chlorhydrique et en évaporant chaque fois. Finalement j'ai obtenu un liquide huileux brun, soluble dans l'eau, et donnant avec l'azotate d'argent un précipité blanc soluble dans l'ammoniaque et dans l'acide azotique. Ce liquide représentait les acides sulfonés. Il a été repris par un peu d'eau puis traité par un excès de carbonate de baryum jusqu'à neutralisation complète. La partie insoluble a été essorée et lavée ; les liqueurs con-

centrées au bain-marie furent ensuite abandonnées à la cristallisation. Elles ont donné d'abord cinq à six grammes de cristaux blancs, inodores, denses, durs, nettement caractérisés, insolubles dans l'alcool et l'éther, peu solubles dans l'eau, ne se dissolvant qu'à la longue à la suite d'une ébullition prolongée, pour ne cristalliser qu'après une assez forte concentration. C'est ce caractère qui a éveillé mon attention sur sa nature possible, celle d'un sulfacétate :



Par concentration des eaux mères obtenues lors de la cristallisation du sulfacétate, il s'est formé un dépôt blanc jaunâtre soluble dans l'eau en donnant une liqueur jaune paille. Les nouvelles eaux mères évaporées laissent un magma brun très soluble dans l'eau en donnant une liqueur brune. L'addition d'alcool provoque dans ces solutions la précipitation des sels qui se redissolvent par addition d'eau ou par évaporation de l'alcool. J'ai essayé en vain d'obtenir des cristaux par évaporation des liqueurs, je n'ai obtenu qu'une masse granuleuse, blanc-jaunâtre, amorphe, très soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther. C'est le sel de baryum correspondant à l'acide éthanesulfonique thioacétique (1).



(1) *Remarque.* — A chaque concentration des liqueurs au bain-marie il s'est formé un dépôt grisâtre, poudre assez grosse, genre de sable, insoluble dans l'eau froide, soluble à la longue à la suite d'une ébullition prolongée et rappelant le sulfoacétate de baryum. A titre de curiosité, j'ai dosé le baryum sur ce que j'ai pu obte-

ANALYSES. — *Dosage du baryum.* — La matière a été traitée dans une capsule en platine, par quelques gouttes d'acide sulfurique, puis chauffée avec précaution jusqu'à disparition des vapeurs sulfuriques et calcinée au rouge jusqu'à l'obtention de cendres blanches.

Dosage du soufre. — La prise d'essai a été intimement mélangée avec cinq à six fois son poids de mélange de carbonate de sodium anhydre et d'azotate de sodium fondu, à parties égales, et versée dans une capsule en platine. On a rincé soigneusement le mortier à trois reprises avec un peu du mélange oxydant que l'on a joint à celui de la capsule. On a commencé l'attaque à petite flamme et par les bords de la capsule de manière à éviter toute projection, et procédé ensuite à la façon ordinaire pour le dosage du soufre dans la partie soluble séparée du carbonate de baryum.

1° Dosage du Ba et du S dans les cristaux :

Ba. Substance : 0 gr. 2179 ; SO^4Ba : 0 gr. 1719.

S. Substance : 0 gr. 2747 ; SO^4Ba : 0, 2139.

Trouvé % : Ba : 46,42 ; S : 10,69.

Calculé % : Ba : 46,75 ; S : 10,92 pour $\text{C}^2\text{H}^2\text{SO}^5\text{Ba} + \text{H}^2\text{O}$.

2° Dosage de Ba et de S, dans le produit amorphe :

Ba. Substance : 0,2235 ; SO^4Ba : 0,1557.

S. Substance : 0,2970 ; SO^4Ba : 0,4034.

Trouvé % : Ba : 41,02 ; S : 19,57.

Calculé % : Ba : 40,94 ; S : 19,11 pour $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^5\text{S}^2 \text{Ba}$.

nir en grattant le filtre et y ai trouvé 45, 15 o/o de baryum, le sulfoacétate en renfermant 46, 75 o/o. Il semblerait donc que par la chaleur ces sels sulfonés se transformeraient à la longue. en sulfoacétate de baryum.

Transformation des sels de baryum en sels de potassium.

J'ai essayé de transformer les sels amorphes en sels de potassium, espérant obtenir des produits cristallisés, jé n'ai pas eu plus de succès.

Les sels de baryum ont été traités par une quantité calculée de sulfate de potassium. Après filtration, les liqueurs m'ont donné par concentration une masse blanche, amorphe, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther. C'est l'éthanesulfonatethioacétate de potassium, $\text{COOK.CH}^2\text{S.CH}^2\text{CH}^2\text{SO}^3\text{K}$. Les eaux mères évaporées ont laissé un résidu de couleur brun rougeâtre, à consistance de poix résine et possédant une odeur spéciale.

ANALYSES DU PRODUIT AMORPHE. — *Dosage du potassium.* — La matière a été traitée par quelques gouttes d'acide sulfurique dans une capsule que l'on a chauffée ensuite avec précaution pour éviter toute projection. Après y avoir ajouté un peu de carbonate d'ammoniaque, la capsule a été portée au rouge.

Substance : 0,2222; SO^4K^2 ; 0,1377.

Dosage du soufre. — Substance : 0,3072; SO^4Ba : 0,5040.

Trouvé % : K : 27,81; S : 22,54.

Calculé % : K : 28,33; S : 23,20 pour $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^5\text{S}^2\text{K}^2$

CHAPITRE IV

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR LE SULFURE D'ÉTHYLÈNE

Chlorhydrine du thioglycol
ou 2-chloro-éthane-1-thiol
 $\text{Cl.CH}_2\text{.CH}_2\text{.SH}$

En faisant agir quelques gouttes d'acide chlorhydrique sur quelques centimètres cubes de sulfure d'éthylène, M. Delépine (1) a observé une polymérisation immédiate; le sulfure se transformait en une masse blanche, solide. Ce résultat ne paraissait pas sans appel, attendu que pour les deux homologues, les sulfures de propylène et de n-butylène 1.2. MM. Delépine et Jaffeux (2) disent qu'il n'y a pas de polymérisation et qu'il se forme une chlorhydrine $\text{R.CHCl.CH}_2\text{.SH}$ ou $\text{R.CH.SH.CH}_2\text{Cl}$. Il m'a semblé que si les homologues donnaient cette réaction, il serait bien étrange que le sulfure d'éthylène fût totalement incapable de se combiner de la même manière.

Effectivement, en reprenant cette expérience et en opérant avec des quantités très grandes d'acide

(1) M. DELÉPINE, *Bull. Soc. chim.* [4], t. 27, p. 741, 1920.

(2) M. DELÉPINE et P. JAFFEUX, *Bull. Soc. chim.* [4], t. 29, p. 136, 1921.

chlorhydrique, j'ai observé qu'il se formait, outre des produits de condensation solides, un liquide huileux jaunâtre, plus dense que l'eau et que l'acide chlorhydrique, et dont l'odeur de mercaptan excessivement forte laissait bien supposer que j'étais sur la bonne voie. On arrive à des résultats intéressants en opérant de la manière suivante :

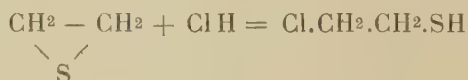
Dans un flacon bouché à l'émeri, on verse trois parties d'acide chlorhydrique, puis petit à petit une partie de sulfure d'éthylène en refroidissant constamment pour éviter un trop grand dégagement de chaleur. Il se produit immédiatement des petits flocons blancs qui envahissent la masse et augmentent peu à peu tandis qu'il se forme un liquide d'aspect huileux plus dense que l'acide chlorhydrique. Ce liquide se rassemble au fond du flacon, au sein du dépôt formé par le précipité qui occupe le tiers environ du mélange. Au bout de cinq jours de contact, j'ai décanté l'acide chlorhydrique surnageant et essoré la partie la plus dense. J'ai obtenu :

1° Une masse solide blanche pulvérulente; lavée à l'eau pour enlever toute trace d'acide, elle fournit une poudre blanche possédant une odeur assez forte, insoluble dans l'eau, soluble en petite partie dans l'alcool bouillant. Celui-ci, décanté et filtré, abandonne par refroidissement des petits cristaux fondant à 67-68° au bloc Maquenne; par évaporation de l'alcool, il reste des cristaux se ramollissant vers 80° et fondant complètement à 87-88°. Ces deux genres de cristaux fondus avec de la potasse et du carbonate de potassium donnent un résidu qui, repris par l'eau et acidulé avec de l'acide azotique, donne un précipité avec une solution d'azotate d'argent.

Quant au produit insoluble, il renferme également du chlore, il n'y a donc pas eu polymérisation pure et simple du sulfure d'éthylène.

2° Un liquide huileux, jaunâtre, possédant une odeur désagréable de mercaptan. Desséché sur du chlorure de calcium, ce liquide devient beaucoup plus limpide et beaucoup plus fluide; il se trouble par refroidissement dans le chlorure de méthyle : cela peut tenir à ce qu'il était saturé des corps solides précédents, à la température ordinaire et dont le refroidissement diminue la solubilité; d'ailleurs la distillation montre qu'il reste un corps solide dissous.

Ce liquide a été distillé, dans le vide, au bain d'huile. Il est passé en premier lieu de 46 à 52°, sous des pressions allant de 13 à 23 millimètres, un liquide fluide, mobile, incolore, à odeur forte et désagréable de mercaptan; c'est la chlorhydrine du thioglycol $\text{Cl.CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ formé en vertu de la réaction :



De 120 à 127° sous 20 millimètres de pression, il passe un second liquide incolore, fluide, possédant une odeur beaucoup moins forte; c'est la chlorhydrine du thiodiglycol une fois sulphydrilé ou 2-chloro-éthane-thio-éthane-2.thiol $\text{Cl.CH}_2\text{CH}_2\text{S.CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ formé suivant la réaction :



Le mercaptan formé dans la première phase s'introduit dans une nouvelle molécule de sulfure de la même manière que l'acide chlorhydrique s'était introduit dans la première.

En continuant à chauffer au-dessus de 127°, le

résidu du ballon s'est sublimé le long des parois du tube à dégagement. Ce sublimé cristallise, il est soluble dans l'alcool. Par évaporation, celui-ci abandonne des cristaux blancs fondant à 111° . C'est le dimère du sulfure d'éthylène $(C^2H^4S)^2$ à forme cristalline et à odeur caractéristiques. Il restait dans le ballon un résidu blanc jaunâtre non volatil.

Pour 24 grammes du sulfure d'éthylène employé, j'ai obtenu 20 grammes environ de liquide brut qui m'a fourni par distillation 12 grammes du premier liquide et 4 grammes du second. On voit qu'on est loin d'une polymérisation.

ANALYSES. — *Dosages du soufre et du chlore.* — Ces dosages ont été faits en même temps par combustion de la matière avec le mélange oxydant, permanganate de potassium et carbonate de sodium anhydre à parties égales. Le résidu de la combustion est repris par l'eau et acidulé avec de l'acide azotique. Dans le liquide filtré, on précipite l'acide sulfurique formé par une solution d'azotate de baryum; dans le nouveau filtrat, on précipite le chlorure par une solution de nitrate d'argent. Les deux précipités obtenus sont calcinés et pesés.

Analyse du premier liquide :

Substance : 0,4204; SO^4Ba : 1,0372; $AgCl$: 0,5982.

Trouvé % : S : 33,88; Cl : 35,20.

Calculé % : S : 33,16; Cl : 36,78 pour C^2H^5SCl .

Analyse du second liquide :

Substance : 0,3473; SO^4Ba : 0,9761; $AgCl$: 0,3158.

Trouvé % : S : 38,62; Cl : 22,47.

Calculé % : S : 40,88; Cl : 22,68 pour $C^4H^8S^2Cl$.

Les produits solides obtenus appartiendraient

liquide huileux jaune brun, qui doit être probablement le disulfure de dichloréthyle formé suivant la réaction :

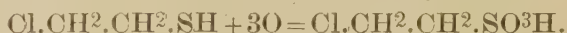


Le disulfure de dichloréthyle est une huile jaune paille bouillant à 155° et de densité $D_4^{20} = 1,3375$ (1).

OXYDATION DE LA CHLORHYDRINE $\text{Cl.CH}^2\text{.CH}^2\text{.SH}$
PAR L'ACIDE AZOTIQUE.

Acide chloroéthanesulfonique $\text{Cl.CH}^2\text{.CH}^2\text{.SO}^3\text{H}$.

Les mercaptans sous l'action des agents d'oxydation donnent naissance aux acides sulfoniques correspondants. La chlorhydrine du thioglycol devra donc donner par oxydation de l'acide chloroéthane sulfonique suivant la réaction :



Pour faire cette oxydation, j'ai introduit dans un ballon de 500 centimètres cubes surmonté d'un réfrigérant ascendant à courant d'eau froide 5 centimètres cubes de chlorhydrine du thioglycol. La jointure du ballon et du réfrigérant est assurée par un bouchon de liège très fortement paraffiné. Le tout est placé au bain-marie sous une hotte à fort tirage. A l'aide d'une pipette, on laisse couler par le tube à dégagement du réfrigérant 0 cm³,5 d'acide azotique fumant. Dès que le bain-marie est bouillant, la réaction s'amorce, en se manifestant par

(1) G. M. BENNETT, *Chem. Soc.*, t. 119, p. 418-425, 1921.

un bouillonnement assez vif du liquide et un dégagement abondant de vapeurs nitreuses. On continue alors les affusions d'acide nitrique, mais avec précaution par fractions de quelques gouttes à un demi-centimètre cube au maximum. Au début, il y a formation de deux couches liquides, la première légèrement teintée, l'autre d'aspect huileux et de couleur rouge. Peu à peu par addition d'acide azotique, celle-ci disparaît progressivement; finalement, après quatre heures de chauffage, il ne reste qu'un seul liquide homogène et incolore. On le transvase dans une capsule en porcelaine et on l'évapore au bain-marie. On le reprend ensuite par l'eau distillée à deux ou trois reprises évaporant chaque fois pour éliminer complètement les dernières traces d'acide nitrique. L'acide obtenu est de consistance visqueuse, sensiblement incolore et inodore. Il donne avec le chlorure de baryum un précipité blanc insoluble dans les acides. Il s'est donc formé de l'acide sulfurique au cours de la réaction. Pour séparer l'acide chloro-éthane sulfonique de l'acide sulfurique formé accessoirement pendant l'opération, on neutralise le liquide précédemment obtenu par le carbonate de baryum à froid jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence. Après une demi-heure de contact, on filtre, puis on essore à la trompe. On lave ensuite le précipité avec de l'eau distillée froide et on concentre la liqueur à froid dans le vide sulfurique et non par évaporation à chaud, car il se reformerait de l'acide sulfurique (1).

Par cristallisation, j'ai obtenu un sel blanc, très soluble dans l'eau, précipitant par l'acide sulfurique, insoluble dans l'alcool, l'éther et les solvants organiques.

(1) Thèse DEMARS, *Doctorat Université* (Pharmacie), Paris, 1920, p. 42.

Fondu avec du carbonate et du nitrate de potassium, le résidu repris par l'eau m'a donné un précipité avec l'azotate d'argent et le chlorure de baryum.

Son analyse démontre que c'est bien du chloroéthane sulfonate de baryum $(Cl.CH^2.CH^2.SO^3)^2Ba + 2H^2O$.

ANALYSES. — 1° *Dosage de l'eau de cristallisation.* — Le sel sulfoné a été maintenu dans une étuve à 100° pendant une heure et demie.

2° *Dosage du baryum, du chlore et du soufre sur le sel desséché.* — La matière est fondue avec le mélange oxydant, carbonate de sodium anhydre et nitrate de sodium fondu, reprise par l'eau et filtrée. Sur le filtre reste le baryum à l'état de carbonate, dans le filtrat se trouvent le chlore et le soufre, ce dernier sous forme de sulfate. On amène le filtrat à volume connu avec les eaux de lavages. Sur une moitié du liquide, on dose le chlore à l'état de chlorure d'argent et sur l'autre le soufre à l'état de sulfate de baryum suivant le processus habituel. Le filtre calciné jusqu'à cendres blanches puis traité par quelques gouttes d'acide sulfurique donne après recalcination le baryum à l'état de sulfate.

Résultats. — *Dosage d'H²O.* — Substance : 0 gr. 3409 ;
perte à 100° : 0,0269.

Trouvé % : 7,89 d'H²O.

Calculé % : 7,82 d'H²O pour $(Cl.CH^2.CH^2.SO^3)^2Ba + 2H^2O$

Dosage de Cl, Ba, S.

Substance : 0 gr. 6850 de sel anhydre.

1/2 ClAg : 0, 2264 ; SO⁴Ba dû filtre : 0 gr. 3830 ;

1/2 SO⁴Ba du soufre : 0,3901.

Trouvé % : Cl : 16,31 ; Ba : 32,90 ; S : 15,64.

Calculé % : Cl : 16,74 ; Ba : 32,37 ; S : 15,09 pour

C⁴H⁸ S²O⁶ Cl² Ba.

Le mercaptan que j'ai obtenu est donc bien la chlorhydrine du thioglycol.

Addendum. — BROMHYDRINE DU THIOGLYCOL.

2 bromo-éthane-thiol $\text{CH}_2\text{Br}.\text{CH}_2\text{SH}$

Avec le sulfure d'éthylène, l'acide bromhydrique doit donner la bromhydrine du thioglycol de la même manière que l'acide chlorhydrique donne la chlorhydrine.



En effet, cet acide donne avec le sulfure d'éthylène un liquide homogène à odeur de mercaptan, avec cette différence que l'action de l'acide bromhydrique est beaucoup plus rapide que celle de l'acide chlorhydrique et que les produits de condensation du sulfure sont presque nuls.

J'ai fait tomber goutte à goutte 10 centimètres cubes de sulfure d'éthylène dans 50 centimètres cubes d'acide bromhydrique, HBr , $5\text{H}_2\text{O}$ à $d=1,48$. L'action fut immédiate et le composé formé se rassembla dans le fond du flacon sous la forme d'un liquide huileux brun rougeâtre. Le liquide surnageant était légèrement trouble et l'acide bromhydrique perdait petit à petit sa coloration par l'addition de sulfure. Pour m'assurer de la complète transformation du sulfure, j'ai ajouté un excès d'acide. Le liquide plus dense, soutiré, a été dissous dans l'éther, puis desséché au chlorure de calcium. L'éther a été ensuite séparé par distillation au bain-marie. Le résidu, liquide jaune foncé, de

consistance oléagineuse, a été distillé au bain-marie sous pression réduite à 50-51°, sous 28 millimètres de pression.

Le liquide obtenu est incolore, très fluide, à odeur de mercaptan beaucoup moins forte et moins désagréable que la chlorhydrine, plus dense que l'eau dans laquelle il est insoluble, soluble dans l'éther, l'alcool, la benzine. Il se colore petit à petit en rose avec dégagement d'acide bromhydrique. La chaleur le décompose beaucoup plus rapidement et le liquide se colore en rouge.

Un dosage a donné 25,8 % de soufre au lieu de 22,69 % calculé pour $\text{Br. CH}_2\text{.CH}_2\text{.SH}$. Comme le corps est très instable, qu'il perd au fur et à mesure de l'acide bromhydrique, l'excès de soufre n'a rien de surprenant.

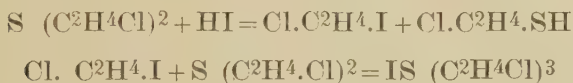
Quinze jours après sa préparation, la bromhydrine était complètement transformée en un solide coloré en jaune clair, presque transparent, d'un aspect et d'une couleur rappelant la térébenthine desséchée. Lorsque j'ai voulu ouvrir le flacon, le bouchon a sauté avec violence et bruit d'explosion. Aussitôt, il s'est dégagé un torrent de vapeurs blanches d'acide bromhydrique, brunissant les doigts ; la masse devenait blanchâtre, parsemée çà et là de taches rosées. Il s'est produit en même temps un petit crépitement qui a duré pendant tout le dégagement de l'acide bromhydrique.

Finalement, il n'est resté dans le flacon qu'une masse blanche, spongieuse, à la consistance de caoutchouc. Je l'ai traitée par l'alcool pour la débarrasser complètement des traces de brome et d'acide bromhydrique restant, mais comme elle était insoluble dans les différents solvants, je n'ai rien pu tirer de ce produit.

CHAPITRE V

AUTRES ESSAIS DE PRÉPARATION DE LA CHLORHYDRINE DU THIOGLYCOL

La préparation de la chlorhydrine du thioglycol nécessitant les laborieuses opérations de la fabrication du sulfure d'éthylène, j'ai essayé de la produire par des moyens beaucoup plus pratiques. Pendant la guerre, M. Grignard et ses collaborateurs pensaient l'obtenir en étudiant l'action de l'acide iodhydrique sur l'ypérite. Ils espéraient avoir par le processus suivant :

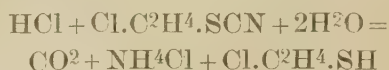


le chloréthylmercaptan qui se serait caractérisé par son odeur et l'iodure de trichloréthylsulfinium, vraisemblablement cristallisé. Les résultats ont été complètement différents. M. Grignard et ses collaborateurs (1) n'ont obtenu que le sulfure d'iodéthyle S. $(\text{C}^2\text{H}^4.\text{I})^2$.

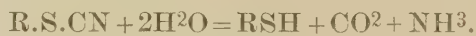
J'ai pensé qu'en traitant le chlorosulfocyanate d'éthylène par de l'acide chlorhydrique la fonction

(1) V. GRIGNARD, G. RIVAT et G. SCATCHARD, *Ann. de Chim.* [9], t. 15, p. 5, 1921.

sulfocyanate serait hydrolysée et remplacée par le sulfhydrile en donnant naissance à la chlorhydrine suivant la réaction :



Hofmann (1) a montré, en effet, que les éthers sulfocyaniques ordinaires étaient scindés par l'acide chlorhydrique en mercaptan ou en sulfure neutre, gaz carbonique, sulfhydrique et ammoniaque.

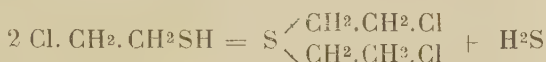


Action de l'acide chlorhydrique
sur le chlorosulfocyanate d'éthylène.

J'ai chauffé le chlorosulfocyanate d'éthylène avec de l'acide chlorhydrique dans un ballon adapté à un réfrigérant ascendant. Au bout d'une heure et demie, j'ai obtenu un liquide brun possédant l'odeur caractéristique de mercaptan, mais beaucoup plus épais que la chlorhydrine. Il s'est fait également un produit blanc insoluble dans l'acide chlorhydrique, insoluble dans l'eau, soluble en partie dans l'alcool bouillant. Celui-ci, décanté et filtré, laisse déposer par refroidissement des petits cristaux blancs se ramollissant à 80° et fondant complètement à 84°. Ils renferment du chlore et possèdent une grande analogie avec les cristaux que j'ai obtenus dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure d'éthylène. Ceci montre que la chlorhydrine se fait vraisemblablement mais

(1) A. W. HOFMANN, *Deuts. Chem. Gesells.*, t. I, p. 180, 1868.

qu'elle ne subsiste pas en présence de l'acide chlorhydrique à chaud. De plus, l'opération a produit des vapeurs vésicantes qui m'ont occasionné de sérieuses brûlures sur la face et les mains. Il est infiniment probable que l'ypérite s'était formée en vertu de la seconde réaction indiquée par Hofmann :

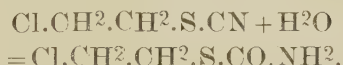


Cet essai ne m'ayant pas donné un rendement satisfaisant et paraissant dangereux, je me suis adressé à l'acide chlorhydrique en solution alcoolique, espérant obtenir un résultat plus appréciable. Je n'ai pas obtenu de mercaptan, mais un produit nouveau qui a cristallisé au bout d'une heure de contact.

Action de l'acide chlorhydrique en solution alcoolique
sur le chlorosulfocyanate d'éthylène.

*Chloroéthylthiouréthane ou thiocarbamate
de β Chloréthyle*
 $\text{Cl.CH}_2.\text{CH}_2.\text{S.CO.NH}_2$.

L'acide chlorhydrique alcoolique fixe sur le chlorosulfocyanate une molécule d'eau en formant une uréthane suivant la réaction :



Dans un flacon bouché à l'émeri, j'ai versé dix centimètres cubes d'une solution alcoolique saturée

d'acide chlorhydrique gazeux, puis six centimètres cubes de chlorosulfocyanate d'éthylène. Il s'est formé petit à petit une combinaison cristalline. Les cristaux ont été essorés et les liqueurs alcooliques concentrées ont fourni de nouveaux cristaux.

Ces cristaux sont solubles dans l'eau, l'alcool et insolubles dans l'éther. Je les ai purifiés d'abord par cristallisation dans l'alcool, puis j'ai repris les nouveaux cristaux par l'eau bouillante. Il s'est dégagé alors des vapeurs lacrymogènes provenant fort probablement du chlorosulfocyanate comme impureté. Par refroidissement, il s'est formé des paillettes nacrées fondant à 102-103°, peu solubles dans l'eau froide et très solubles dans l'alcool et, dans l'eau bouillante.

Chauffées à feu nu avec une pastille de potasse, ces paillettes dégagent de l'ammoniaque, mais elles n'en dégagent pas avec une solution de soude, même portée à l'ébullition. Par contre, les eaux mères de la préparation en dégagent. Celles-ci laissent par évaporation un résidu de chlorhydrate d'ammoniaque qui se volatilise presque entièrement par la chaleur. Ce chlorhydrate provient de ce qu'il se fait, sur une faible fraction du produit, la réaction :



En fait, on sent toujours un peu l'odeur de mercaptan lors de la préparation, et on observe un faible dégagement gazeux.

Analyse. — Dosage d'azote. — Substance : 0 gr. 4181.

SO^4H^2 . N/10 : 60 cm³ Na OH. N/10 : 30 cm³ 45.

Trouvé % : 9,86.

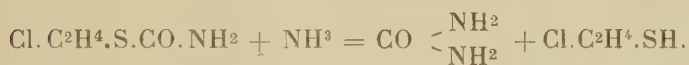
Calculé % : 10 d'azote pour le chloroéthylthiouréthane $\text{C}^3\text{H}^6.\text{S.O.N.Cl}$.

Les cristaux fondus avec du nitrate et du carbonate de potassium donnent un résidu qui, dissous dans l'eau, précipite avec l'azotate d'argent et l'azotate de baryum, ce qui prouve qu'il renferme bien du chlore et du soufre.

Il était indispensable cependant d'y démontrer l'existence du radical CO.NH_2 . A cet effet, j'ai fait réagir l'ammoniaque. On sait effectivement que les uréthanes réagissent sur cette base suivant la réaction :



et que les uréthanes sulfurées se conduisent de même, comme l'ont montré MM. Delépine et Schwing (1) avec la différence que l'alcool est remplacé par un mercaptan, si le groupement R.S. se trouve dans l'uréthane. Dès lors, la chloréthylthio-uréthane devrait agir suivant l'équation :



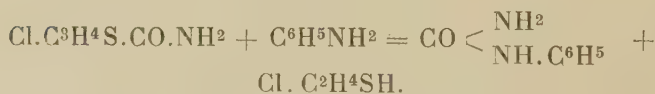
J'ai fait dissoudre l'uréthane dans deux ou trois centimètres cubes d'alcool, puis j'y ai ajouté de l'ammoniaque. Le tube a été ensuite scellé au chalumeau. Il se forme au bout d'un certain temps une masse blanche se solidifiant au bout d'une demi-heure à froid. Pour que la réaction soit aussi complète que possible, j'ai porté ensuite le tube au bain-marie bouillant pendant cinq minutes. La masse blanchâtre s'est alors agglomérée en laissant surnager un liquide incolore et limpide. Par refroidissement, ce liquide s'est troublé. J'ai essoré le

(1) M. DELÉPINE et P. SCHWING, *Bull. Soc. chim.* [4], t. 7, p. 894, 1910.

tout et ai obtenu un liquide incolore et une masse blanche qui dégageait l'odeur caractéristique de la chlorhydrine du thioglycol. Ce dernier produit serait fort probablement un des produits de la condensation de la chlorhydrine, analogues à ceux que nous avons vus précédemment. Le liquide filtré a été évaporé au bain-marie, laissant un résidu d'urée renfermant du chlorhydrate d'ammoniaque comme impureté.

J'ai essayé de doser cette urée par la méthode de Fosse. Le résidu fut repris par 10 centimètres cubes d'eau et j'ai traité 2 centimètres cubes de cette solution par 35 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable, un centimètre cube de solution alcoolique de xanthidrol au dixième et continué suivant la méthode de Fosse. J'ai obtenu un précipité de xanthylurée, caractéristique, pesant 0 gr. 124, ce qui correspond à 0,0885 d'urée pour la prise d'essai, 0 gr. 25 environ; ou à 35,42 % d'urée fourni par l'uréthane. Le résultat obtenu est bien proche de la réalité, le pourcentage calculé étant de 43,01.

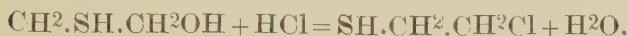
Avec l'aniline, cet uréthane n'a pas donné de phénylurée, contrairement à ce que je pensais. Je n'ai pas perçu l'odeur de mercaptan qui aurait dû se faire suivant la réaction :



Il s'est formé des cristaux en forme d'aiguilles solubles dans l'eau et dans l'alcool, renfermant du chlore et fondant à 89-90° ; tandis que la phénylurée fond à 144°.

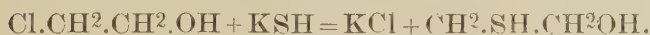
Essai de préparation de la chlorhydrine
du thioglycol par éthérification de cet alcool.

L'action de l'acide chlorhydrique sur le chloro-sulfocyanate d'éthylène n'ayant pas donné le résultat que j'espérais, j'ai pensé qu'en faisant agir l'acide chlorhydrique sur le thioglycol, il y aurait éthérification et formation de la chlorhydrine.



J'ai donc préparé du thioglycol sur lequel j'ai fait agir un courant d'acide chlorhydrique gazeux.

Préparation du thioglycol. — Le thioglycol a été préparé et décrit pour la première fois par Carius en 1862 (1), en faisant agir une molécule de monochlorhydrine du glycol sur deux molécules de sulfhydrate de potassium en solution alcoolique.



Cette préparation a été reprise par G. M. Bennett (2), puis transformée par lui de manière à obtenir un plus grand rendement. Il a opéré comme ceci :

« On prend 225 grammes de monosulfure de sodium que l'on fait fondre au bain-marie dans son eau de cristallisation et on sature la solution d'hydrogène sulfuré. La solution est ensuite refroidie à 50° et on ajoute petit à petit 70 grammes de monochlorhydrine du glycol en agitant et en maintenant

(1) CARIUS, *Ann. Chem. und Pharm.*, t. 124, p. 258, 1862.

(2) G. M. BENNETT, *Journal of Chem. Soc.*, t. 119, p. 422, 1921.

la température à 55°-65°. Le mélange est maintenu à 60° pendant vingt minutes, puis quand il est complètement refroidi, on ajoute avec précaution et par petites quantités à la fois, 60 centimètres cubes d'acide acétique cristallisable. Le chlorure de sodium est alors complètement séparé. On extrait à l'éther le thioglycol formé et on sèche sur du chlorure de calcium. L'éther est ensuite distillé et on obtient comme résidu un liquide jaune paille formé de monothioglycol et de dithioglycol. On le rectifie par distillation dans le vide. Le monothioglycol passe à 58° sous 18 millimètres de pression, à 71° sous 28 millimètres. Cette méthode donne 50 à 55 % du monothioglycol indiqué par la réaction, rendement de beaucoup supérieur à celui obtenu par Carius. »

Essai d'éthérification du thioglycol. — J'ai fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux et desséché sur l'acide sulfurique, dans un flacon renfermant le thioglycol précédemment obtenu. La température du liquide s'élevant peu à peu à 68° et d'autre part Carius et Bennett disant que le thioglycol porté au-dessus de 65° s'altère, j'ai refroidi pour éviter un trop fort échauffement. Le liquide se trouble peu à peu par suite de la formation d'eau et dégage très nettement l'odeur caractéristique de mercaptan. On aperçoit dans le liquide trouble des globules huileux en suspension qui, par repos, forment une couche assez dense occupant la moitié du liquide. Cette partie est masquée par un léger précipité qui augmente avec le temps et qui est formé de produits de condensation analogues à ceux que nous avons vus précédemment.

Ne pouvant ni filtrer, ni essorer ce liquide, je l'ai épuisé à trois reprises par l'éther. Celui-ci a été séparé par distillation au bain-marie et il m'est

resté comme résidu un liquide jaunâtre très fluide, à odeur forte de mercaptan.

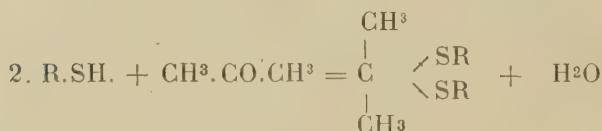
Distillé dans le vide, la chlorhydrine est passée à 60° sous 25 millimètres de pression; en continuant de chauffer, il est passé un second liquide au-dessus de 100°, et le résidu du ballon s'est ensuite sublimé. Cette distillation a été identique à celle du produit brut obtenu dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure d'éthylène.

Dans la distillation du thioglycol, il est passé des traces de dithioglycol. Celui-ci, sous l'action de l'acide chlorhydrique, a dégagé des vapeurs d'ypérite qui m'ont occasionné de nouvelles brûlures sur la face et les mains. Devant cet inconvénient assez fâcheux, j'ai cru bon de ne pas insister sur cette nouvelle préparation qui, cependant, donne un rendement de beaucoup supérieur à celui obtenu dans l'action de l'acide chlorhydrique sur le chlorosulfocyanate. Il m'a paru suffisant d'établir la réalité du phénomène.

CHAPITRE VI

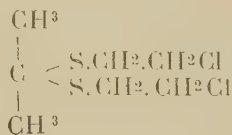
SUR L'ACÉTONE-MERCAPTOL DU CHLOROÉTHANÉTHIOL ET LE SULFONAL CORRESPONDANT

Pour caractériser d'une façon définitive la fonction « mercaptan » de la combinaison du sulfure d'éthylène avec l'acide chlorhydrique, il m'a semblé que je pourrais m'adresser à la propriété classique que possèdent les mercaptans de s'unir facilement aux cétones en présence des agents de déshydratation pour donner naissance à des mercaptols.

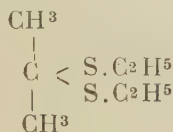


Toutefois, comme le mercaptol que j'ai obtenu était lui-même peu stable, je l'ai transformé en sulfonal par oxydation, par le permanganate de potasse.

Préparation du Di (thiochloroéthyl) diméthylméthane.

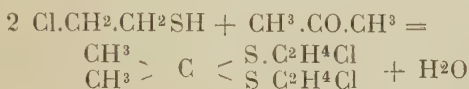


Pour la préparation de ce mercaptol, je me suis inspiré de la préparation du dithioéthyl diméthylméthane.



décrite par Baumann (1).

J'ai fait agir la chlorhydrine du thioglycol sur de l'acétone en présence d'un déshydratant, l'acide chlorhydrique gazeux ; il se forme du dithiochloroéthyl diméthylméthane et de l'eau, suivant la réaction



On fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux et desséché sur de l'acide sulfurique dans un mélange d'une partie d'acétone et de deux parties de mercaptan. La solution s'échauffe peu à peu jusqu'à 45° et se trouble par formation d'eau. Le liquide se sépare alors en deux couches, la première surnageante est limpide et formée d'eau et d'acétone en excès, la seconde plus dense, trouble, est le mercaptol formé. Celui-ci est soutiré, lavé plusieurs fois à l'eau et desséché sur du sulfate de sodium anhydre. On obtient un liquide légèrement ambré, limpide et possédant une odeur non désagréable, ne rappelant aucunement l'odeur de mercaptan. J'ai essayé de le purifier par distillation

(1) E. BAUMANN, *Berichte der Deuts. Chem. Gesells.*, t. 18, p. 887, 1885,

dans le vide; il est passé un liquide incolore entre 52° et 60° sous 23 millimètres de pression.

Ce corps analysé immédiatement ne m'a pas donné de résultat précis. Douze heures après il commence à se colorer en jaune pour devenir complètement brun par la suite en dégageant des vapeurs d'acide chlorhydrique.

Dosage du soufre et du chlore.— Substance : 0 gr. 3992.

SO⁴Ba : 0,8842; AgCl : 0,5434.

Trouvé % : S : 30,43 ; Cl : 33,64.

Calculé % : S : 27,46; Cl : 30,47 pour C⁷H¹⁴S²Cl².

Propriétés. — Le dithiochloréthyl diméthylméthane est un liquide incolore, limpide, possédant une odeur assez vive mais non désagréable. Il est plus dense que l'eau dans laquelle il est insoluble. Il est miscible à l'alcool, l'éther, l'acétone et le chloroforme. Pas plus stable que le mercaptol obtenu par Baumann, il se décompose également par distillation dans le vide.

N'ayant pu le caractériser rigoureusement par l'analyse, je l'ai transformé en une disulfone beaucoup plus stable.

Préparation de l'acétone dichloréthylsulfone,
sulfonal dichloré.



Diméthyl-di (chloréthylsulfone) méthane

J'ai obtenu cette substance en oxydant le dithiochloréthyl diméthylméthane par le permanganate de potassium en suivant la technique décrite par

Baumann (1) dans la préparation du sulfonal ordinaire.

On agite le mercaptol avec une solution à 5 % de permanganate de potassium dans laquelle on ajoute de temps en temps quelques gouttes d'acide sulfurique ou d'acide acétique.

La solution de permanganate est ajoutée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de décoloration à froid. On voit surnager des gouttelettes huileuses, c'est l'acétone dichloréthylsulfone.

J'ai ajouté alors quelques gouttes d'alcool pour décomposer le permanganate de potassium en excès et éviter ainsi l'oxydation du sulfonal qui se produit à chaud. On porte le tout au bain-marie bouillant et on filtre chaud. Une partie du sulfonal passe à l'état de solution aqueuse. Celle-ci est évaporée de moitié et abandonnée à la cristallisation. La plus grande partie reste sur le filtre et s'agglomère dans le fond de l'entonnoir en formant un petit culot blanc qui se solidifie par refroidissement. Il en reste également à la surface du précipité sous forme de petites taches blanches. Le culot blanc est dissous séparément dans l'alcool chaud et le reste du précipité desséché à l'air libre est épuisé également avec de l'alcool chaud. On filtre la liqueur, on concentre au bain-marie et on laisse cristalliser. Après purification par plusieurs cristallisations dans l'alcool, j'ai obtenu des petites paillettes blanches, nacrées. Elles possèdent une faible odeur et sont inaltérables à l'air. Elles se ramollissent vers 60° pour fondre complètement en un liquide limpide à 68-69°.

Elles sont peu solubles dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante, très solubles dans l'al-

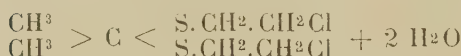
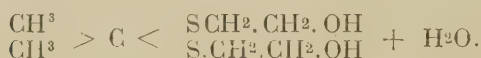
(1) E. BAUMANN, *Berichte der Deuts. Chem. Gesells.*, t. 19, p 2808, 1886.

cool surtout à chaud, peu solubles dans l'éther. A chaud, elles décolorent le permanganate de potassium en solution.

Dosage du soufre et du chlore. — Substance : 0 gr. 3163.
 $\text{SO}^4 \text{ Ba}$: 0,5156 ; Ag Cl : 0,3081.
 Trouvé % : S : 22,39 ; Cl : 24,08.
 Calculé % : S : 21,54 ; Cl : 23,90 pour $\text{C}^7\text{H}^{14}\text{S}_2\text{O}_2\text{Cl}^2$

Préparation de l'acétone dichloréthylsulfone par le thioglycol.

Pour éviter la préparation relativement désagréable de la chlorhydrine du thioglycol, j'ai pensé que l'on pourrait partir du thioglycol, plus accessible en le transformant en mercaptol avec éthérisation chlorhydrique simultanée des fonctions alcooliques du mercaptol formé en premier lieu.



Par oxydation par le permanganate de potassium, on obtiendrait l'acétone dichloréthylsulfone.

J'ai donc fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux, desséché sur de l'acide sulfurique, dans un mélange d'une partie d'acétone et de deux parties de thioglycol préparé suivant la méthode décrite précédemment. Le mélange s'échauffe peu

à peu, se colorant en jaune tout en restant limpide. Lorsqu'il fut saturé de gaz chlorhydrique, je l'ai transvasé dans un flacon bouché à l'émeri et l'ai laissé en contact avec l'excès d'acide pendant quatre ou cinq jours. Le liquide était troublé et séparé en deux couches, l'une presque incolore, plus dense; l'autre surnageante colorée en jaune brun. La première fut décantée, lavée à l'eau et desséchée sur du sulfate de sodium anhydre. J'obtins un liquide incolore, limpide, à odeur caractéristique.

Il fut traité comme précédemment par une solution de permanganate de potassium à 5 % acidulé de temps en temps par quelques gouttes d'acide sulfurique pur. Dès qu'il n'y eut plus de décoloration, le mélange fut décoloré par quelques gouttes d'alcool, porté au bain-marie bouillant et filtré chaud. Le liquide aqueux fut évaporé de moitié et le précipité, desséché à l'air libre, fut épuisé à l'alcool bouillant. Celui-ci concentré me donna par refroidissement des cristaux blancs nacrés fondant à 68-69°, d'acétone dichlorétylsulfone. Le mélange de ces cristaux avec les précédents n'a pas subi de dépression du point de fusion. C'est donc bien le même produit.

CHAPITRE VII

Action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure de butylène.

est encore moins nette et moins complète qu'avec la chlorhydrine du thioglycol.

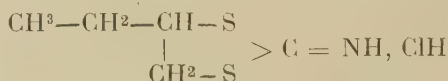
Dosage du chlore. — Substance : 0,2977 ; AgCl : 0,3420.

Trouvé % : Cl : 28,39.

Calculé % : Cl : 28,51 pour C^4H^9SCl , chlorobutane thiol.

Action de l'acide chlorhydrique sur le disulfocyanate de butylène 1.2, en solution alcoolique.

Formation de l'imino dithiocarbonate de butylène.



Cette expérience fut entreprise à la suite de celle qui est rapportée plus bas relativement à l'action de l'acide chlorhydrique sur le disulfocyanate d'éthylène. Comme cette expérience n'avait fourni que bien difficilement la dithiouréthane, et que cette difficulté pouvait provenir de la faible solubilité du disulfocyanate d'éthylène dans l'alcool, j'ai pensé qu'en m'adressant au disulfocyanate de butylène beaucoup plus soluble, j'obtiendrais un rendement supérieur à celui que j'avais eu précédemment et qu'ainsi il me serait plus facile de voir si les deux fonctions sulfocyanates étaient transformées en dithiouréthane.

La réaction a été toute autre. Il s'est formé un imido éther du thiobutylène. Voici l'expérience :

J'ai fait passer jusqu'à refus un courant d'acide chlorhydrique gazeux et desséché sur de l'acide sulfurique dans 180 centimètres cubes d'une solution alcoolique renfermant 15 centimètres cubes de disulfocyanate de butylène 1.2. Le liquide s'est

échauffé peu à peu jusqu'à 70°. Au bout de 24 heures, il n'y avait aucun précipité, aucune cristallisation.

Une partie du liquide a été mise en tube scellé et portée au bain-marie bouillant pendant deux heures : il s'est produit un précipité cristallin; le tube ouvert, il y a eu projection violente de la matière avec formation d'une mousse abondante. Il s'était formé du gaz carbonique.

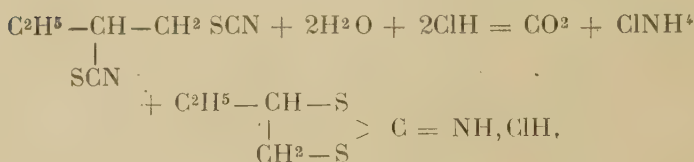
Le précipité cristallin recueilli était insoluble dans l'alcool, très soluble dans l'eau; chauffé avec de la lessive de soude il dégagéait de l'ammoniaque; traité par l'azotate d'argent en milieu azotique, il donnait un précipité blanc cailleboté de chlorure d'argent; il s'était bien formé du chlorhydrate d'ammoniaque.

Ce qu'il m'était resté du liquide alcoolique a été évaporé au bain-marie et m'a donné un résidu huileux brun se prenant en masse cristalline par refroidissement.

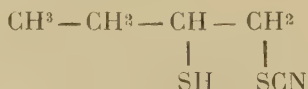
J'ai cru prudent de ne pas répéter la réaction à chaud avec le reste de mon liquide; je me suis contenté de le conserver pendant quelques jours dans un flacon bouché à l'émeri. Il s'est produit au bout de trois ou quatre jours un précipité cristallin de chlorhydrate d'ammoniaque. Le liquide filtré a été évaporé au bain-marie et m'a donné comme précédemment un liquide huileux brun se prenant en masse cristalline par refroidissement.

Cette masse cristalline était loin d'avoir les caractères de la thionuréthane attendue; elle était très soluble dans l'eau; présentait les caractères d'un chlorure ionisé, mais pas seulement ceux du chlorhydrate d'ammoniaque. En réalité elle contient du chlorhydrate d'ammoniaque, du disulfocyanate de butylène non transformé et le chlorhydrate d'une base

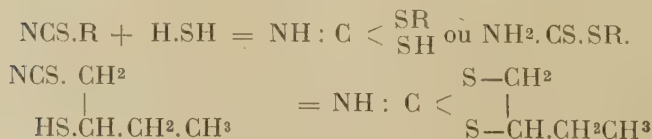
que j'ai reconnu être l'iminodithiocarbonate de butylène. La masse fut traitée par de l'alcool bouillant pour séparer le chlorhydrate d'ammoniaque. La solution alcoolique évaporée m'a donné des cristaux colorés mélangés à des gouttelettes de disulfocyanate. Essorés ces cristaux ont été dissous dans l'eau; par filtration les gouttelettes de disulfocyanate ont été séparées et finalement j'ai obtenu une belle rosacé de cristaux blancs. La formation de ce chlorhydrate a lieu en vertu de l'équation :



D'après M. Delépine on peut se l'expliquer de la façon suivante. Il se produit un éther sulfocyanique sulfhydrilé, par une demi-destruction des groupes sulfocyanés.



On sait, d'autre part, que l'on forme des uréthanes par fixation d'hydrogène sulfuré sur les éthers sulfocyaniques; en donnant à la thiosulfouréthane la forme tautomère, on aura par des réactions tout à fait parallèles :



Glutz avait déjà signalé il y a bien longtemps (1) que l'acide chlorhydrique transformait le disulfocyanate d'éthylène en un corps qui a depuis été considéré comme l'imidodithiocarbonate d'éthylène.

Propriétés. — Ce sont des cristaux orthorhombiques blancs presque inodores, solubles à froid dans l'eau, l'alcool, l'alcool méthylique, très solubles à chaud dans trois ou quatre parties d'eau bouillante ou d'alcool bouillant; peu solubles dans l'éther et dans l'acétone; ils se ramollissent à 153-154° pour fondre en un liquide complètement limpide à 157-158°.

Avec une pastille de potasse, ils dégagent de l'ammoniaque. Leur solution aqueuse donne avec le carbonate de baryte un dégagement de gaz carbonique et la base est mise en liberté; la solution filtrée précipite par l'azotate d'argent en milieu azotique. Ce précipité est soluble dans l'ammoniaque. Chauffé avec de l'ammoniaque dans un tube scellé, le liquide se trouble, mais ne précipite pas la solution alcoolique de xanthidrol : donc pas de formation d'urée. Avec le bichlorure de mercure, il y a formation d'un précipité blanc.

Les alcalis mettent la base en liberté avec formation de chlorure alcalin. Cette base possède une odeur alliacée et passe en solution dans l'éther.

L'acide azotique l'oxyde en donnant naissance à de l'acide sulfurique et à un acide sulfoné.

L'acide azoteux n'a donné aucune coloration.

ANALYSES. — *Dosage de l'acidité en présence de phthaléine.* — Ce dosage fait avec une solution décimale de soude m'a donné un résultat assez ap-

(1) L. GLUTZ, *Ann. Chem. und Pharm.*, t. 153, p. 313, 1870.

prochant, le virage à la phtaléine est assez peu retardé par la base mise en liberté. La prise d'essai 0 gr. 188 est dissoute dans dix centimètres cubes d'eau.

Soude décinormale employée 11 cm³, ce qui correspond à 20,68 % de chlore au lieu de 19,34 % calculé pour le chlorhydrate de l'iminodithiocarbonate de butylène 1.2, C⁵H⁹S²N, Cl H.

J'ai pensé qu'en séparant la base mise en liberté par l'éther je pourrais doser aisément le chlore du chlorure alcalin formé, j'ai obtenu des résultats beaucoup trop supérieurs.

AgCl obtenu : 0,1712 correspondant à 22,41 % de chlore.

Ceci peut tenir à ce qu'un peu de base reste en solution ou se décompose et que le nitrate d'argent réagit sur les parties dissoutes ou décomposées (mercaptides).

Dosage du soufre et du chlore. — Substance : 0 gr. 375.
SO⁴Ba : 1.0305 ; Ag Cl : 0,3097

Dosage d'azote. — Substance : 0 gr. 3524.
SO⁴H².N/10 : 40 cm³ ; Na OH.N/10 : 21 cm³ 7

Trouvé % : S : 35,62 ; Cl : 19,26 ; Az : 7,27.

Calculé % : S : 34,87 ; Cl : 19,34 ; Az : 7,62 pour C⁵H⁹S²N.ClH.

L'action de l'acide chlorhydrique sur le disulfocyanate de butylène 1.2, n'a donc pas donné naissance à une dithiouréthane, mais au chlorhydrate de l'iminodithiocarbonate de butylène 1.2.

Addendum. Action de l'acide chlorhydrique gazeux sur une solution alcoolique de disulfocyanate d'éthylène.

Le disulfocyanate étant solide, je n'ai pu opérer

comme pour le chlorosulfocyanate, en me servant d'une solution alcoolique d'acide chlorhydrique. Le disulfocyanate étant soluble dans l'alcool, j'ai fait passer dans la solution alcoolique un courant d'acide chlorhydrique gazeux et desséché sur de l'acide sulfurique. Au bout de quelques minutes, le liquide s'échauffe et la température s'accroît jusqu'à 65 degrés. Lorsque la solution fut saturée d'acide, j'ai laissé refroidir le tout. Quarante-huit heures après il s'était formé une cristallisation.

Si l'on place la solution alcoolique saturée d'acide dans un tube scellé que l'on porte deux heures au bain-marie bouillant, la réaction est beaucoup plus rapide et les cristaux se forment très rapidement. Ces cristaux sont lavés à l'eau froide, qui enlève la majeure partie du chlorure d'ammonium formé par décomposition de l'uréthane, puis repris par une grande quantité d'eau bouillante. A ce moment se sont dégagées des vapeurs alliées et désagréables provenant probablement du disulfocyanate non décomposé. Par refroidissement, la solution laisse déposer un précipité cristallin, très fin. Essoré, lavé à l'éther et séché, ce précipité m'a donné une poudre micro-cristalline peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'éther, dans l'acétone et le tétrachlorure de carbone, soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante.

Chauffés avec une pastille de potasse, ces cristaux dégagent de l'ammoniaque. Si on les fond avec du nitrate et du carbonate de potassium, on y retrouve le chlore et le soufre à l'état de chlorure et de sulfate. Ils se subliment sans fondre vers 225-230°. Chauffés avec de l'ammoniaque dans un tube scellé, ils donnent un précipité. La solution étant filtrée et évaporée au bain-marie, le résidu repris par l'eau m'a donné avec la solution de xanthidrol

en milieu acétique un précipité de xanthylurée caractéristique.

Dosage d'azote. — Substance : 0,2431

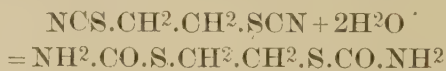
SO⁴H². N/10 : 60 cm³; Na OH. N/10 : 34,45

Trouvé % : Az : 14,74.

Calculé % : Az : 15,55 pour C⁴H⁸O³N²S²

Remarque. — Après l'addition de soude pour déplacer l'ammoniaque, il y a eu une perte d'ammoniaque par suite de la rupture du col du ballon et le transvasement dans un autre. Le peu de produit que j'ai obtenu ne m'a pas permis de recommencer ce dosage.

Néanmoins il y a tout lieu de croire que le produit obtenu est une bithiouréthane : le bis-thiocarbamate d'éthylène formé suivant l'équation :



CONCLUSION

L'ensemble de ce travail peut être résumé et interprété de la manière suivante :

1° J'ai mis au point le procédé de préparation du sulfure d'éthylène, mentionné par M. Delépine, en partant du disulfocyanate d'éthylène;

2° Comme l'oxyde d'éthylène, le sulfure d'éthylène est capable de réagir en de multiples circonstances. J'ai étudié l'action de l'acide acétique, de l'ammoniaque, de la pyridine, de l'azotate d'argent, et il y a tout lieu de croire que, sous l'action de ces composés, la chaîne s'ouvre et fixe une des molécules surajoutées en même temps que d'autres molécules de sulfure d'éthylène;

3° L'action de l'acide nitrique sur le sulfure d'éthylène a donné lieu, d'une part à la formation de composés bien définis, à savoir : l'acide sulfoacétique $\text{SO}^3\text{H}.\text{CH}_2.\text{COOH}$ et l'acide éthane sulfonique thioéthanoïque $\text{SO}^3\text{H}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{S}.\text{CH}_2.\text{COOH}$; et, d'autre part, à des acides sulfonés dont la constitution n'a pu être déterminée, représentant sans doute des états de condensation encore plus élevés. J'ai caractérisé les deux premiers à l'état de sel de baryum.

4° L'acide chlorhydrique se conduit vis-à-vis du sulfure d'éthylène comme il se comporte en présence de l'oxyde d'éthylène. J'ai caractérisé ainsi : le 2-chloréthane-1-thiol ou chlorhydrine du thioglycol $\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{SH}$ qui fournit par oxydation l'acide chloroéthane sulfonique $\text{Cl}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{SO}^3\text{H}$;

le 2-chloro-éthane-thioéthane-2-thiol ou chlorhydrine du thiodiglycol une fois sulphydrilé $\text{Cl.CH}^2.\text{CH}^2.\text{S.CH}^2.\text{CH}^2.\text{SH}$ et le dimère du sulfure d'éthylène $(\text{C}^2\text{H}^4\text{S})^2$. L'acide bromhydrique réagit sur le sulfure d'éthylène en donnant la bromhydrine ou 2-bromoéthane-1-thiol. $\text{Br. CH}^2.\text{CH}^2.\text{SH}$;

5° L'action de l'acide chlorhydrique sur le chlorosulfocyanate d'éthylène conduit, en milieu aqueux, à la formation de la chlorhydrine du thiodiglycol et à de l'ypérite, et en milieu alcoolique, à la formation de chloréthylthiouréthane ou thiocarbamate de β -chloréthyle $\text{Cl.CH}^2.\text{CH}^2.\text{S.CO NH}^2$.

Ce même hydracide donne avec le thioglycol les mêmes produits qu'avec le sulfure d'éthylène : le 2-chloroéthane-1-thiol, le 2-chloroéthane-thioéthane-2-thiol, et le dimère du sulfure d'éthylène ;

6° En présence d'un déshydratant, la chlorhydrine du thioglycol réagit sur l'acétone avec formation d'un mercaptol qui, par oxydation, au moyen du permanganate de potassium, se transforme en un sulfonal dichloré, l'acétone dichloré-thylsulfone

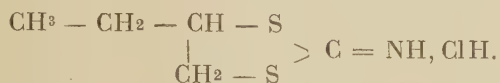


J'ai obtenu également ce sulfonal en partant du thioglycol.

7° J'ai préparé le chlorobutanethiol par l'action de l'acide chlorhydrique sur le sulfure de butylène.

L'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur une solution alcoolique de disulfocyanate d'éthylène donne vraisemblablement une uréthane, le bis-thiocarbamate d'éthylène : $\text{NH}^2.\text{CO.S.CH}^2.\text{CH}^2.\text{S.CO.NH}^2$. La petite quantité de substance isolée n'a pas permis la détermination certaine de sa constitu-

tion. Contrairement à ce que l'on pouvait prévoir, avec le disulfocyanate de butylène 1.2. en milieu alcoolique, l'acide chlorhydrique gazeux ne donne point d'uréthane; on obtient un imino éther, le chlorhydrate de l'imino-dithiocarbonate de butylène 1.2.



Vu, bon à imprimer :

Le Président de la thèse,

DELÉPINE.

Vu :

Le Doyen de la Faculté,

H. GAUTIER.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

P. APPELL.

POITIERS. -- IMPRIMERIE MODERNE, NICOLAS, RENAULT & C^{ie}

